

© EPODOC / EPO

PN - JP10279616 A 19981020
 PD - 1998-10-20
 PR - JP19970102403 19970407
 OPD- 1997-04-07
 TI - ENERGY-RAY-CURABLE COMPOSITION AND CURED ITEM THEREOF
 IN - OZAKI TORU; TANIGUCHI NOBUO; YOKOSHIMA MINORU
 PA - NIPPON KAYAKU KK
 IC - C08F2/50 ; C08G59/68 ; C09D5/00

© WPI / DERWENT

TI - Energy line curing composition - consisting of cationically polymerisable substance, sulphonium salt having mol light absorption coefficient and photoradical polymerisation initiator
 PR - JP19970102403 19970407
 PN - JP10279616 A 19981020 DW199901 C08F2/50 007pp
 PA - (NIPK) NIPPON KAYAKU KK
 IC - C08F2/50 ; C08G59/68 ; C09D5/00
 AB - J10279616 An energy line curing composition comprises (A) a cationically polymerizable substance, (B) a sulphonium salt having max mol light absorption coefficient in the wavelength region of 360 - 500 nm of 100 or more, and (C) a photoradical polymerization initiator.
 - USE - The energy line curing composition is useful as a cationically polymerizable composition which is cured by radiation and, if necessary, heat energy.
 - ADVANTAGE - The energy line curing composition of the present invention has high curability and the cured product thereof shows good physical properties such as excellent lustre. The energy line curing composition of the present invention shows high curability and lustre even when it contains a pigment.
 - (Dwg.0/0)
 OPD- 1997-04-07
 AN - 1999-005240 [01]

© PAJ / JPO

PN - JP10279616 A 19981020
 PD - 1998-10-20
 AP - JP19970102403 19970407
 IN - TANIGUCHI NOBUO; OZAKI TORU; YOKOSHIMA MINORU
 PA - NIPPON KAYAKU CO LTD
 TI - ENERGY-RAY-CURABLE COMPOSITION AND CURED ITEM THEREOF
 AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an energy-ray-curable compsn. which exhibits an excellent curability esp. when it contains a pigment by compounding a cationically polymerizable substance (e.g. an epoxy compd.), a cationically polymerizable sulphonium salt having a specified max. molar absorptivity coefficient at a specified wavelength, and a photo free-radical initiator.
 - SOLUTION: This compsn. contains a cationically polymerizable substance (A), a cationically polymerizable sulphonium salt (B) having a max. molar absorptivity coefficient of 100 or higher at a wavelength range of 360-500 nm, and a photo free-radical polymn. initiator (C). Ingredient A is an epoxy compd., a vinyl compd., an oxetane compd., etc. Ingredient B is a sulphonium salt having a thioxanthone, anthraquinone, or acridone structure. Ingredient C is a benzoin compd., an acetophenone compd., an acylphosphine oxide, etc. The compsn. may further contain a pigment.
 I - C08F2/50 ; C08G59/68 ; C09D5/00

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-279616

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 F 2/50

C 0 8 F 2/50

C 0 8 G 59/68

C 0 8 G 59/68

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

C

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-102403

(22) 出願日

平成9年(1997)4月7日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 谷口 信雄

埼玉県浦和市井沼方263

(72) 発明者 尾崎 徹

埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田3-8

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野台4-6-32

(54) 【発明の名称】 エネルギー線硬化性組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】硬化性に優れ、硬化物は、光沢に優れた新規なエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物を提供する。

【解決手段】カチオン重合性物質(A)と波長360~500nmの領域における最大モル吸光係数が100以上である光カチオン重合開始剤であるスルホニウム塩(B)と、光ラジカル重合開始剤(C)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

X: 1, 2, 6,

【特許請求の範囲】

【請求項1】カチオン重合性物質(A)と波長360～500nmの領域における最大モル吸光係数が100以上である光カチオン重合能を有するスルホニウム塩(B)と光ラジカル重合開始剤(C)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

【請求項2】スルホニウム塩(B)がチオキサントン構造を有するスルホニウム塩である請求項1のエネルギー線硬化性組成物。

【請求項3】光ラジカル重合開始剤(C)がアシルホスフィンオキサイド化合物である請求項1のエネルギー線硬化性組成物。

【請求項4】顔料(D)を含有することを特徴とする請求項1～3のエネルギー線硬化性組成物。

【請求項5】請求項1ないし4の何れか一項に記載のエネルギー線硬化性組成物の硬化物。

【請求項6】請求項5に記載の硬化物からなる皮膜を有する物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関し、更に詳しくは、光照射又は光照射と必要に応じて熱により硬化するカチオン重合性組成物及びその硬化物に関する。特に顔料を含む組成物の場合であっても、硬化性に優れたエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】光照射によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を硬化させる触媒及びその組成物の例は、特開昭50-151997号公報、特開昭50-158680号公報等に記載されている。また加熱によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を硬化させる触媒及びその組成物が記載されているものとして、特開昭56-152833号公報、特開昭58-37003号公報、特開昭63-223002号公報等が知られている。また、光照射及び熱によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を硬化させる触媒及びその組成物については特昭平2-196812号公報等に記載されている。

【0003】

【発明を解決しようとする課題】前記したように、光照射又は光照射と必要に応じて熱により硬化されるエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を含有する組成物に関しては、種々検討されているが、顔料を含有する組成物に関してはその硬化性が不十分であり、又改善の提案も十分ではない。このような状況にあって、光重合性組成物の使用分野が拡大するにつれ、市場の要求、例えば顔料を含有するような組成物であっても十分な硬化能を有する新規な組成物の提供が重要な技術課題になっている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、カチオン重合性物質を含有する組成物において、波長360～500nmの領域における最大モル吸光係数が100以上である光カチオン重合開始能を有するスルホニウム塩と光ラジカル重合開始剤を含有させることにより、硬化性、特に顔料を含有する組成物における硬化性に優れたエネルギー線硬化性組成物が得られることを見出し本発明を完成させた。

【0005】すなわち、本発明は、(1)カチオン重合性物質(A)と波長360～500nmの領域における最大モル吸光係数が100以上である光カチオン重合開始能を有するスルホニウム塩(B)と光ラジカル重合開始剤(C)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物、(2)スルホニウム塩(B)がチオキサントン構造を有するスルホニウム塩である(1)のエネルギー線硬化性組成物、(3)光ラジカル重合開始剤(C)がアシルホスフィンオキサイド化合物である(1)のエネルギー線硬化性組成物、(4)顔料(D)を含有することを特徴とする(1)～(3)のエネルギー線硬化性組成物、(5)(1)ないし(4)の何れか一項に記載のエネルギー線硬化性組成物の硬化物、(6)(5)に記載の硬化物からなる皮膜を有する物品、に関する。

【0006】本発明を詳細に説明する。本発明のエネルギー線硬化性組成物において、カチオン重合性物質(A)の、好ましい具体例としては、例えばエポキシ基を有する化合物、ビニル型化合物、オキサタン化合物、スピロオルソカーボネート化合物等があげられる。使用しうるエポキシ基を有する化合物の具体例としては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノールとエピクロロヒドリンの反応物であるビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック等のノボラック樹脂とエピクロロヒドリンの反応物であるノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、フェニルグリシジルエーテル、多価アルコール類のポリグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル化合物、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノール、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキシド、2-〔3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ〕シクロヘキサノメタジオキサン、1,2-エポキシ-p-ビニルシクロヘキセン等の脂環式エポキシ化合物等を挙げることができる。

【0007】又使用しうるビニル型化合物の具体例としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン等のスチレン類；n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビ

ニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；アリルビニルエーテル、1-オクタヒドロナフチルビニルエーテル等のアルケニルビニルエーテル類；エチニルビニルエーテル、1-メチル-2-プロペニルビニルエーテル等のアルキニルビニルエーテル類；フェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル等のアリールビニルエーテル類；ブタンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のアルキルポリビニルエーテル類；1,4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、m-フェニレンビス（エチレングリコール）ジビニルエーテル等のアラルキルジビニルエーテル類；ハイドロキノンジビニルエーテル、レゾルシノールジビニルエーテル等のアリールジビニルエーテル類；ポリエステルポリビニルエーテル類；ポリウレタンビニルエーテル類等を挙げることが出来る。

【0008】更に、使用しうるスピロオルソカーボネート化合物の具体例としては、例えば1,5,7,11-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン、3,9-ジベンジル-1,5,7,11-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン等や1,4,6-トリオキサスピロ〔4,4〕ノナン、2-メチル-1,4,6-トリオキサスピロ〔4,4〕ノナン、1,4,6-トリオキサスピロ〔4,5〕デカン等のスピロオルソエステル化合物等が挙げられる。これらのカチオン重合性物質（A）は単独若しくは2種以上を併用して用いたも差し支えない。また、これらのカチオン重合性物質（A）のうち特にエポキシ基を有する化合物がより好ましく使用される。

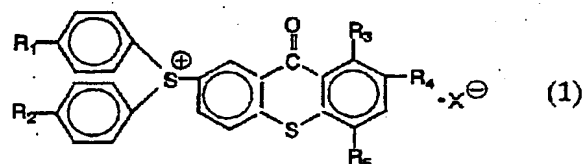
【0009】本発明で用いられる成分（B）である波長360～500nmの領域において最大モル吸光係数が100以上のスルホニウム塩は、光カチオン重合開始剤として作用するもので、光照射により分解し、カチオン

重合を開始させるものである。そのような光カチオン重合開始剤の具体例としては、チオキサントン構造を有するスルホニウム塩、アンスラキノン構造を有するスルホニウム塩、アクリドン構造を有するスルホニウム塩等を挙げることができる。このうち、チオキサントン構造を有するスルホニウム塩としては例えば下記の一般式

(1)

【0010】

【化1】

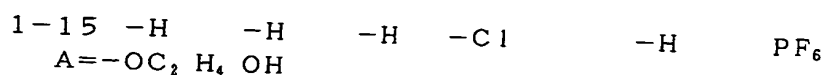


【0011】（式中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシアルキル基又はアルコキシ基を、 $R_3 \sim R_5$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキルオキシ基またはアルコキシ基を、 X は SbF_6 、 PF_6 又は $B(C_6F_5)_4$ をそれぞれ表す。）で示される化合物が挙げられる。ここにおいて、アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の $C_1 \sim C_{15}$ のアルキル基が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えば、F、Cl、Br、I等が挙げられる。アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等の $C_1 \sim C_5$ のアルコキシ基が挙げられる。ヒドロキシアルキルオキシ基としては、例えば、ヒドロキシメチルオキシ基、ヒドロキシエチルオキシ基等の $C_1 \sim C_5$ のヒドロキシアルキルオキシ基が挙げられる。次に一般式（1）で示される化合物の具体例を表1に挙げる。

【0012】

【表1】

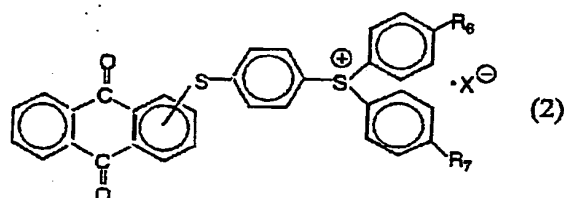
化合物No.	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	X
1-1	-CH ₃	-CH ₃	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	PF ₆
1-2	-CH ₃	-CH ₃	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	SbF ₆
1-3	-F	-F	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	SbF ₆
1-4	-CH ₃	-CH ₃	-H	-C ₃ H ₇ (iso)	-H	PF ₆
1-5	-F	-F	-H	-C ₃ H ₇ (iso)	-H	PF ₆
1-6	-F	-F	-H	-C ₃ H ₇ (iso)	-H	SbF ₆
1-7	A	A	-H	-C ₃ H ₇ (iso)	-H	PF ₆
1-8	-OCH ₃	-OCH ₃	-H	-C ₃ H ₇ (iso)	-H	B(C ₆ F ₅) ₄
1-9	-H	-H	-Cl	-H	-OC ₄ H ₉	PF ₆
1-10	-H	-H	-Cl	-H	-OC ₄ H ₉	SbF ₆
1-11	-F	-F	-H	-Cl	-H	PF ₆
1-12	-F	-F	-H	-Cl	-H	SbF ₆
1-13	-CH ₃	-CH ₃	-H	-Cl	-H	PF ₆
1-14	-CH ₃	-CH ₃	-H	-Cl	-H	B(C ₆ F ₅) ₄



【0013】又アンスラキノン構造を有するスルホニウム塩としては例えば下記的一般式(2)

【0014】

【化2】



【0015】(式中、 R_6 、 R_7 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシアルキルオキシ基またはアルコキシ基を、 X は SbF_6^- 、 PF_6^- または $B(C_6F_5)_4^-$ をそれぞれ表す。)で示され

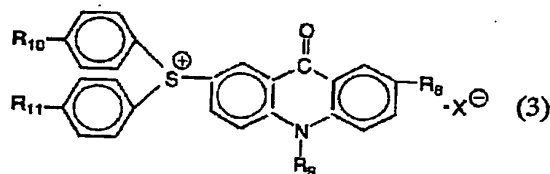
化合物No.	置換位置	R_6
2-1	1	$-CH_3$
2-2	1	$-CH_3$
2-3	1	$-F$
2-4	1	$-F$
2-5	1	$-F$
2-6	1	$-H$
2-7	2	$-OC_2H_4OH$

【0017】(注)置換位置とはアントラキノン骨格上の硫黄原子の結合位置のことである。

【0018】更にアクリドン構造を有するスルホニウム塩としては例えば下記的一般式(3)

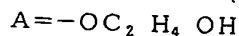
【0019】

【化3】



【0020】(式中、 R_8 、 R_{10} 、 R_{11} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はヒドロキシアルキルオキシ基を、 R_9 はアルキル基を、 X は SbF_6^- 、 PF_6^- 又は $B(C_6F_5)_4^-$ をそれ

化合物No.	R_8	R_9
3-1	$-Cl$	$-(n-C_4H_9)$
3-2	$-Cl$	$-(n-C_4H_9)$
3-3	$-Cl$	$-(n-C_4H_9)$
3-4	$-Cl$	$-(n-C_3H_7)$
3-5	$-Cl$	$-(n-C_3H_7)$
3-6	$-Cl$	$-(n-C_4H_9)$
3-7	$-Cl$	$-(n-C_4H_9)$



【0022】本発明で用いられる(B)成分としては、

る化合物が挙げられる。ここにおいてアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、ブチル基等の $C_1 \sim C_5$ のアルキル基が挙げられ、ハロゲン原子としては、例えばF、Cl、Br、I等が挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基等の $C_1 \sim C_5$ のアルコキシ基が挙げられる。ヒドロキシアルキルオキシ基としては、例えば、ヒドロキシメチルオキシ基、ヒドロキシエチルオキシ基、ヒドロキシブチルオキシ基等の $C_1 \sim C_5$ のヒドロキシアルキルオキシ基が挙げられる。次に一般式(2)で示される化合物の具体例を表2に挙げる。

【0016】

【表2】

R_7	X
$-CH_3$	PF_6^-
$-CH_3$	SbF_6^-
$-F$	SbF_6^-
$-F$	PF_6^-
$-F$	$B(C_6F_5)_4^-$
$-H$	$B(C_6F_5)_4^-$
$-OC_2H_4OH$	PF_6^-

ぞれ表す。)で示される化合物が挙げられる。ここでアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 t -ブチル基等の $C_1 \sim C_5$ のアルキル基が挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基等の $C_1 \sim C_5$ のアルコキシ基が挙げられる。ヒドロキシエチルオキシ基としては、例えば、ヒドロキシメチルオキシ基、ヒドロキシエチルオキシ基、ヒドロキシブチルオキシ基等の $C_1 \sim C_5$ のヒドロキシアルキルオキシ基が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えば、F、Cl、Br、I等が挙げられる。次に一般式(3)で示される化合物の具体例を表3に挙げる。

【0021】

【表3】

R_{10}	R_{11}	X
$-F$	$-F$	SbF_6^-
$-F$	$-F$	PF_6^-
$-H$	$-H$	$B(C_6F_5)_4^-$
$-CH_3$	$-CH_3$	SbF_6^-
$-CH_3$	$-CH_3$	PF_6^-
$-OCH_3$	$-OCH_3$	SbF_6^-
A	A	PF_6^-

これらのスルホニウム塩以外にも、例えば特開平8-1

65290号公報に記載されている化合物が例示される。本発明で使用する(B)成分としては、波長360~500nmの領域における最大モル吸光係数が100以上であり、好ましくは1000以上、特に好ましくは2000以上であるものがよい。波長360~500nmの領域に吸収が無かったり、モル吸光係数が100以下の場合、特に顔料を含む組成物において、硬化しなかったりあるいは硬化が遅くなるという問題が生じる。

【0023】これらのスルホニウム塩のうち好ましいものとしては、例えば、前記具体例において、No. 1-5、No. 1-6、No. 1-7、No. 1-8、No. 1-9、No. 1-10、No. 1-11、No. 1-12等チオキサントン構造を有するスルホニウム塩が挙げられる。

【0024】本発明で用いられる光ラジカル重合開始剤(C)は、本発明のエネルギー線硬化性組成物の硬化性をより向上させることに寄与する成分である。(C)成分の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン及びそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン等のアントラキノン類；2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド類等を挙げることができる。これらのうち特に好ましいものとしては、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド類等を挙げることができる。

【0025】本発明では、任意成分として顔料(D)を使用する。使用しうる顔料(D)の具体例としては、例えば、次のものが挙げられる。

○黒色顔料

カーボンブラック、アセチレンブラック、ランブラック、アニリンブラック

○黄色顔料

黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファステイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネー

ブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ

○橙色顔料

赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGK

○赤色顔料

ベンガラ、カドニウムレッド、鉛丹、硫化水銀カドミウム、パーマネントレッド4R、リゾールレッド、ピラゾロンレッド、ウオッチングレッドカルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3B

○紫色顔料

マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ

○青色顔料

紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBC

○緑色顔料

クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファナルイエローグリーンG

○白色顔料

亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛

○体質顔料

バライト粉、炭酸バリウム、クレイ、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイト

【0026】本発明のエネルギー線硬化性組成物における各成分(A)~(D)の含有割合は、(A)成分は、本発明の組成物中、34.7~99.7重量%が好ましく、特に好ましくは49.7~99.7重量%である。

(B)成分は、本発明の組成物中、0.3~15重量%が好ましく、特に好ましくは1~10重量%である。

(C)成分は、本発明の組成物中、0.01~10重量%が好ましく、特に好ましくは0.05~5重量%である。(D)成分は、0~70重量%が好ましく、特に好ましくは10~60重量%である。

【0027】本発明のエネルギー線硬化性組成物には、重合を損なわない範囲で希釈のための溶媒や改質のための樹脂類(例えば、アクリルポリマー、ポリウレタンポリマー、ポリエステルエラストマー、ポリ塩化ビニルポリマー、アクリロニトリルゴム等)、また例えば、電気特性を改良する目的で有機カルボン酸や酸無水物を使用したり、あるいはゴム弾性をもたせるなどの目的でポリ

オールその他の可とう性アプレポリマーを混合することができ、更に、染料、充填剤、帯電防止剤、難燃剤、消泡剤、流動調整剤、光安定剤、カップリング剤、有機溶剤等の添加剤を混合することができる。

【0028】本発明のエネルギー線硬化性組成物は(A)～(D)成分を、更に必要に応じて他の成分を、混合、溶解、分散、混練することにより調製することができる。

【0029】本発明のエネルギー線硬化性組成物は、基材に膜厚が通常1～100 μ m、好ましくは2～50 μ mとなるように塗布後、紫外線等のエネルギー線を照射することにより0.1秒～数分後に指触乾燥状態あるいは溶媒不溶性の状態に硬化することができる。基材としては、例えば金属、木材、紙、ゴム、プラスチック、ガラス、セラミック製品等があげられる。本発明のエネルギー線硬化性組成物の基材への塗布方法としては、例えばスクリーン印刷、乾式オフセット印刷等の印刷法、ロールコート、スピンコート、バーコーター等のコータを用いる方法等があげられる。本発明のエネルギー線硬化性組成物を硬化するに当たっては、エネルギー線としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、殺菌灯、レーザー光などから得られ、200nm～500nmの波長を有するエネルギー線を使用するのが好ましい。エネルギー線への曝露は、エネルギー線の強度にもよるが、通常0.1秒～10秒程度で十分である。しかし、比較的厚い塗装物については、それ以上の時間をかけるのが好ましい。エネルギー線照射後0.1秒～数分後には重合により硬化するが、重合反応を促進するために、エネルギー線照射時またはエネルギー線照射後加熱(例えば、40～150℃)するの

が好ましい。

【0030】本発明のエネルギー線硬化性組成物の具体的な用途としては、例えば食缶等の金属缶用のホワイトインキ、各種印刷インキ、塗料レジストインキ、目止め剤、接着剤等が挙げられる。本発明のエネルギー線硬化性組成物の硬化皮膜を有する物品としては、例えば食缶用缶等の金属缶等の金属缶があげられる。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。なお、実施例中の部は、重量部である。

【0032】実施例1～3、比較例1、2

表4に示す配合組成(数値は重量部である。)に従って配合、混練(三本ロールミルを使用)し、本発明及び比較用のエネルギー線硬化性組成物を得た。これらのエネルギー線硬化性組成物を、アルミニウム板の上に10 μ mの厚さにバーコーターで塗布し、メタルハライドランプ(80w/cm²)で8cmの距離から紫外線を250mJ/cm²照射し硬化させた。調製された組成物の硬化性、又それを硬化して得た硬化塗膜の光沢について下記の試験をした。それらの結果を表4に示す。

【0033】硬化性：硬化塗膜を24時間放置後、メチルエチルケトンに染み込ませた脱脂綿でラビングして塗膜に変化が生じないまでの回数を測定した。

光沢：硬化塗膜の表面を目視判定した。

◎・・・光沢が極めて良好である。

○・・・光沢が良好である。

△・・・ややくもりがある。

×・・・全く光沢がない。

【0034】

【表4】

表4

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
○配合組成					
(A)成分					
3, 4-エポキシシクロヘキシル					
メチル-3, 4-エポキシシクロ					
ヘキサノールボキシレート	84	68	84	84	84
ビスフェノールAジグリシジル					
エーテル		20			
(B)成分					
化合物No. 1-5	3			3	
化合物No. 1-6		3			
化合物No. 1-11			3		
(C)成分					
2, 4, 6-トリメチルベンゾ					
イルジフェニルホスフィン					
オキサイド	1	1	1		
(D)成分					
二酸化チタン(ルチル型)	100	100	100	100	100

その他

UVI-6990 *1					6
ポリエステル樹脂 *2	10	6	10	10	10
界面活性剤 (L-7604) *3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
○物性					
硬化性 (ラビング回数)	100回	100回	100回	5回	1回
光沢	以上	以上	以上		
	○	○	○	○	×

【0035】(注)*1 UVI-6990:ユニオンカーバイド(株)製、光カチオン重合開始剤。プロピレンカーボネート50%希釈品、波長360nm以上での吸収なし。

*2 ポリエステル樹脂:東洋紡績社製「バイロン200」分子量2000~3000。

*3 L-7604:日本ユニカー社製、界面活性剤。

*4 化合物No. 1-5:光カチオン重合開始剤、波長384nmでモル吸光係数5000。

*5 化合物No. 1-6:光カチオン重合開始剤、波長382nmでモル吸光係数5090。

*6 化合物No. 1-11:光カチオン重合開始剤、波長387nmでモル吸光係数4580。

【0036】表4の結果から明らかなように、本発明の組成物は顔料を含有する組成においても、紫外線による硬化性に優れ、得られた硬化物の光沢等が優れている。

【0037】

【発明の効果】本発明のエネルギー線硬化性組成物は、波長360~500nmの領域における最大モル吸光係数が100以上である光カチオン重合能を有するスルホニウム塩(B)と光ラジカル重合開始剤(C)を配合したものであり、硬化性に優れ、又このものの硬化物は光沢等の物性において優れている。特に、本発明のエネルギー線硬化性組成物は顔料を含有する場合であっても、硬化性、光沢等に優れている。

